

110

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE
L'EAU-DE-VIE DE RACINES DE GENTIANE

Université de Montpellier. — Ecole supérieure de pharmacie.

N° 110

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE
L'EAU - DE - VIE
RETIRÉE DE LA
RACINE DE GENTIANE FERMENTÉE
(*Gentiana lutea*)

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le Avril 1919

PAR

Charles GUÉRIN

Pharmacien de 1^{re} Classe

Chimiste du Bureau d'Hygiène d'Evian-les-Bains

Pour obtenir le Diplôme de Docteur de l'Université de Montpellier

(MENTION PHARMACIE)

JURY : { MM. IMBERT, Professeur, *Président*.
 { ASTRUC, Professeur.
 { TARBOURIECH, Agrégé. } *Assesseurs*.



MONTPELLIER

IMPRIMERIE L'ABEILLE, COOPÉRATIVE OUVRIÈRE

14, Avenue de Toulouse, 14

1919



ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

ADMINISTRATION

MM. G. MASSOL (I. P. ☞).....	<i>Directeur.</i>
F. JADIN (I. P. ☞).....	<i>Assesseur.</i>
E. IZARD (I. P. ☞)	<i>Secrétaire.</i>
H. GOT (I. P. ☞).....	<i>Secrétaire honoraire.</i>

PROFESSEURS

MM. L. COURCHET (I. P. ☞).....	{ <i>Histoire naturelle des médicaments. Botanique.</i>
G. MASSOL (I. P. ☞).....	<i>Physique.</i>
Ch. ASTRE (I. P. ☞)	<i>Chimie générale.</i>
N.....	<i>Matière médicale.</i>
F. JADIN (I. P. ☞).....	<i>Pharmacie.</i>
H. IMBERT (I. P. ☞).....	{ <i>Chimie analytique et Toxicologie.</i>
H. FONZES-DIACON (I. P. ☞) ...	<i>Chimie minérale.</i>
A. ASTRUC (I. P. ☞)	{ <i>Pharmacie galénique industrielle.</i>

CHARGÉS DE COURS

MM. H. IMBERT (I. P. ☞)	<i>Toxicologie.</i>
P.-J. TARBOURIECH (✱, I. P. ☞)	{ <i>Chimie biologique.</i>
	{ <i>Chimie organique.</i>
M.-A. FAUCON (A. ☞)	{ <i>Hydrologie.</i>
	{ <i>Hygiène.</i>
A. JUILLET (A. ☞).....	{ <i>Zoologie. Botanique cryptogamique.</i>
MOYÉ, prof. Fac. Droit (I. P. ☞) ..	<i>Législation pharmaceutique.</i>

AGRÉGÉS

MM. L. GAUCHER (I. P. ☞).
P.-J. TARBOURIECH (✱, I. P. ☞).
A. FAUCON (A. ☞).
A. JUILLET (A. ☞).

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. M.-A. FAUCON (A. ☞).....	<i>Physique.</i>
A. JUILLET (A. ☞).....	<i>Histoire naturelle.</i>
FARRÉ (A. ☞).....	<i>Chimie et Pharmacie.</i>

NOTA. — L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A LA MÉMOIRE DE MES PARENTS

A TOUS CEUX
QUI ONT SECONDÉ MON INSTRUCTION
DANS MON ENFANCE

A MA FEMME

A MES FILLES

A MA FAMILLE

CH. GUÉRIN.

INTRODUCTION

La racine de Gentiane (*Gentiana lutea*) ou Grande Gentiane jouit d'une réputation très ancienne ; elle a été l'objet de travaux nombreux, mais à ma connaissance aucune étude n'a été faite de l'eau-de-vie retirée de cette racine après sa fermentation.

L'analyse de l'eau-de-vie de gentiane sera donc l'objet principal de ce travail.

Je suis heureux d'exprimer ici ma vive reconnaissance à tous ceux qui ont bien voulu à cette occasion me prêter leur bienveillant concours :

A M. le professeur Imbert, pour ses conseils précieux et éclairés ;

A MM. les professeurs Astruc et Tarbouriech, qui m'ont fait l'honneur de juger mon travail ;

A mes confrères, à mes amis, dont j'ai mis la complaisance à contribution. Qu'ils veuillent bien recevoir ici mes remerciements sincères pour l'empressement si sympathique avec lequel ils m'ont accueilli.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE
L'EAU = DE = VIE DISTILLÉE
DE LA
RACINE DE GENTIANE FERMENTÉE

GÉNÉRALITÉS SUR LA PLANTE

La gentiane est une plante d'Europe de la famille des Gentianées. L'espèce qui nous intéresse est la gentiane jaune (*Gentiana lutea*) ou grande gentiane.

C'est une plante bisannuelle dont la tige cylindrique d'un vert pâle atteint généralement la hauteur d'un mètre. Ses feuilles sont opposées, sessiles, larges à la base et pointues au sommet; ses fleurs sont nombreuses, d'une belle couleur jaune, elles sont disposées en faisceaux.

Le fruit est conoïde muni de graines arrondies.

La racine, la seule partie employée, est vivace, longue et rameuse. Elle peut acquérir dans notre région de la Haute-Savoie des dimensions considérables. De l'avis de cultivateurs montagnards on en trouve dont le poids atteint 7 à 8 kilos.

Les racines fraîches sont d'un jaune clair en dehors, d'un ton un peu plus foncé au dedans.

Les jeunes racines sont lisses, légèrement spiralées, allant en s'amincissant très progressivement jusqu'à

leur extrémité. Les racines plus âgées sont annelées de cercles noirâtres, leur texture est spongieuse, leur goût très amer.

A l'état frais, l'odeur de la gentiane est surtout perceptible quand on écrase la racine.

Distribution géographique. — La gentiane croît dans les régions montagneuses de l'Europe, elle exige pour se développer un sol éminemment calcaire.

Sa répartition géographique a été très bien étudiée par M. le docteur Guyot, pharmacien à Genève.

Cet auteur s'est livré à une enquête très sérieuse dont il a consigné les résultats dans une thèse présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève sous ce titre : « La Gentiane lutea et sa fermentation ». Voici, très résumés, les renseignements fournis par cet auteur.

L'aire de la gentiane part de la Serra d'Estrella, en Portugal, pour s'étendre jusqu'en Asie Mineure au Boz-Dagh.

Traversant l'Espagne, elle se répand à peu près partout dans les Pyrénées.

Elle passe en France sur le Plateau central, la Haute-Vienne, la Creuse, l'Yonne, la Côte-d'Or et toute la chaîne des Alpes, le Jura et les Vosges. On la trouve en Corse. Elle suit la chaîne du Jura en Suisse. En Allemagne, on la rencontre dans la Forêt Noire et en Bavière.

Elle traverse l'Autriche par le massif alpin, pour passer en Bosnie-Herzégovine jusqu'aux Carpathes occidentales.

En Italie, elle croît dans les Alpes de Lombardie et de Vénétie, sur l'Apennin central et en Sardaigne.

En Orient, on ne la trouve qu'en une seule station de la Macédoine et au mont Tmolo en Asie Mineure (Lydie).

Malgré une telle diffusion de cette plante, la fermentation de la racine de gentiane ne se pratique, en réalité, que dans l'Europe centrale, dans la partie septentrionale du Plateau central, le Jura, les Alpes, la Corse, la Sardaigne et les Carpathes occidentales.

ETUDE CHIMIQUE DE LA RACINE DE GENTIANE

Historique. — Depuis longtemps, la racine de gentiane a excité la sagacité des chimistes. A tour de rôle, ils ont cherché à extraire de cette racine les principes immédiats auxquels on doit attribuer son efficacité thérapeutique.

L'analyse d'Henry, parue dans le *Journal de pharmacie et de chimie*, en 1819, paraît être la première en date qui ait véritablement un intérêt.

Puis Henry et Caventou en 1821, Lecomte en 1837 et successivement Tromsdorf, Baumert, Kostanecki, Duck, tentèrent d'isoler à l'état cristallin le principe amer ou « Gentisin » contenu dans la racine de gentiane.

Kromayer en 1862 obtint, le premier, le principe cristallisé de la gentiane, le « Gentiopiecin », dont il déterminait la nature glucosidique et dont il fixa la formule $C_{20}H_{30}O_{12}$.

Bourquelot et Hérissey, en détruisant par l'alcool bouillant les ferments naturels de la racine fraîche, obtinrent un rendement bien plus important que leur devancier.

Plus près de nous, les travaux de M. Tanret présentés dans une thèse de doctorat et ceux de M. Bridel dans ses

deux thèses, l'une ayant pour titre : « Application de la méthode biochimique à une nouvelle étude des préparations galéniques de la Racine de Gentiane », et l'autre : « Recherches sur les Glucosides et les Hydrates de carbone des Gentianées », paraissent représenter les connaissances les plus avancées sur la question.

M. Tanret préconise la préparation d'un extrait de racines fraîches de gentiane après stabilisation au moyen de l'alcool bouillant.

L'épuisement de cet extrait par l'éther acétique bouillant sépare les produits contenus en deux parties :

1° L'une amère, soluble dans l'éther acétique, qui comprend les glucosides, la gentisine, les graisses et les principes divers ;

2° L'autre sucrée, insoluble dans ce véhicule, qui ne renferme que les sucres.

D'un autre côté, M. Bridel, dans sa thèse sur l'application de la méthode biochimique à une nouvelle étude des préparations galéniques de la racine de gentiane, détermine le pouvoir enzymolytique et le dosage des principes immédiats de cette racine.

Le résultat de ces travaux permet de résumer ainsi l'assemblage des constituants chimiques de la racine de gentiane :

PARTIE AMÈRE DE L'EXTRAIT

CORPS SOLUBLES DANS L'ÉTHÉR ACÉTIQUE

<i>Principes glucosidiques solubles dans l'eau :</i>	<i>Corps insolubles dans l'eau :</i>
Gentiopicroine (cristallisé).	Gentisine.
Gentiamarine (amorphe, n'existerait pas néoformée dans la plante).	Pectine.
Gentiane.	Matières grasses.
	Cholestérine.
	Huile essentielle.

PARTIE SUCRÉE DE L'EXTRAIT
CORPS INSOLUBLES DANS L'ÉTHÉR ACÉTIQUE

Sucres :

Gentianose, gentiobiose.
Saccharose.
Glucose.
Lévulose.

On voit ainsi que la racine de gentiane possède, tant par ses glucosides hydrolysables que par les sucres nombreux qu'elle renferme, une composition des plus propices à la fermentation.

Nous verrons bientôt qu'elle contient encore, sous forme de ferment, les agents favorables à la décomposition qui prépare le travail de la fermentation.

De la fermentation de la racine de gentiane

Les phénomènes qui président à la fermentation de la racine de gentiane sont restés longtemps sans explication scientifique.

Bouchardat disait que cette fermentation était due à une matière sucrée analogue à l'inuline contenue dans la racine dans la proportion de 15 p. 100, d'après Magne.

En tous cas, des expériences nombreuses ont montré que la racine de gentiane portait avec elle son ferment propre.

Le *Journal de pharmacie et de chimie* de 1902, t. II, p. 516, rapporte l'expérience suivante de MM. Bourquelot et Hérissé :

In vitro, ils firent à la température de leur laboratoire la transformation de la gentiopierine cristallisée au moyen de la poudre de gentiane commerciale.

La déviation primitive, qui avait été de $-3^{\circ}52$, avait passé à $-2^{\circ}18$.

D'autre part, je lis dans la thèse de M. Tanret, p. 46 :

Dans un mélange où la gentiopierine était remplacée par le saccharose, l'inversion du sucre de canne par la poudre de gentiane a été complète au bout de 12 jours.

On a pu constater, en outre, que le ferment de la gentiane est doué d'une certaine activité ; aussi la dessiccation des racines de gentiane, destinées aux usages pharmaceutiques, doit-elle être faite dans des conditions déterminées pour ne point permettre au ferment d'exercer son action dissociante.

M. Tanret a isolé ce ferment en précipitant le suc de racines fraîches par l'alcool absolu.

A la suite de réactions pratiquées sur des solutions de glucosides en présence de l'air filtré dans le premier cas, et en atmosphère carbonique dans le second cas, réactions après lesquelles les modifications du pouvoir rotatoire sont évaluées, M. Tanret conclut que l'on serait en droit de distinguer deux ferments dans le précipité alcoolique obtenu.

Il y aurait d'abord un ferment hydrolysant (qui se manifeste seulement dans les expériences faites en atmosphère carbonique) dédoublant la gentiopierine en glucose et gentiogénine.

A côté de ce premier ferment existerait un ferment oxydant, transformant la gentiopierine en glucoside amorphe à pouvoir rotatoire voisin de $\alpha_D = -90^\circ$ et la gentiogénine en un autre corps ne donnant plus la réaction bleue avec l'acide sulfurique.

A l'air, les deux phénomènes diastasiques se superposent et ont lieu simultanément tandis qu'il se produit une combustion.

La gentiamarine est susceptible, sous l'action lente des ferments de la gentiane, de s'hydrolyser à son tour

et de donner naissance à un nouveau corps à pouvoir rotatoire plus faible.

En outre, le ferment isolé par M. Tanret a une action légèrement hydrolysante sur les polyoses.

Une étude tout à fait spéciale et très scientifique de la fermentation de la gentiane a été faite par M. Guyot (de Genève) dans sa thèse déjà citée.

Cet auteur consacre un chapitre de son travail à la richesse de la racine en enzymes et sur la classification des organismes qui ont un rôle actif dans la fermentation de la gentiane.

Le résultat de ses recherches sur les enzymes contenues dans la racine de gentiane lui ont permis de signaler :

1° De l'amylase en proportion notable.

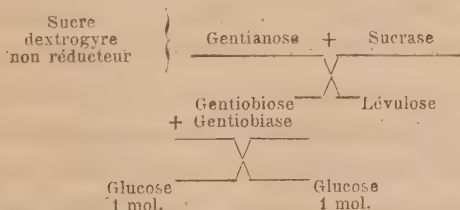
2° De l'oxydase en faible quantité.

3° De la peroxydase signalée par Tanret et non caractérisée par l'auteur.

4° De la sucrase, dont le rôle s'exerce sur le gentianose pour le dédoubler en gentiobiose et lévulose.

5° De la gentiobiase. Suivant Bourquelot, agit sur le gentiobiose et le dédouble en deux molécules de glucose.

Résumé de l'action des enzymes sur les sucres de la gentiane :



Ainsi la plupart de ces ferments abondants dans la racine de gentiane, en agissant sur ses sucres com-

plexes, les préparent en les dissociant au travail de transformation en alcool réalisé par les levures.

Le recensement des espèces d'organismes qui pullulent dans le moût de la gentiane en fermentation, leur description et leur spécification, l'évaluation de l'alcool produit par chacune, tel est l'objet du chapitre principal de M. Guyot.

Le bilan de son travail peut se résumer ainsi :

Onze organismes différents, dont huit sont nouveaux ou que l'auteur donne comme inédits parce qu'ils avaient été mal décrits jusqu'ici, ce sont :

	Production % d'alcool
1° <i>Oïdium Gentianæ</i>	0
2° <i>Zygosaccharomyces Chodati</i>	8,18
3° <i>Saccharomyces Lendneri</i>	7,74
4° <i>Saccharomyces Gentianæ</i>	7,74
5° <i>Saccharomyces Juillardensis</i>	8,18
6° <i>Pichia Gentianæ</i>	3,6
7° <i>Pichia Juratensis</i>	6,55
8° <i>Torula Gentianæ</i>	1,73

Organismes anciens :

1° <i>Saccharomyces</i> sp.....	8,18
2° <i>Saccharomyces Zopfii</i>	8,18
3° <i>Pichia farinosa</i>	5,39

M. Guyot fait remarquer que trois levures spécifiées fermentent le raffinose et quatre le saccharose. Or, comme nous avons vu que l'invertine attaque le gentianeose, il est donc intéressant de voir, qu'à côté de l'invertine de la racine, ces levures peuvent continuer d'achever la dégradation de ces sucres. Les autres levures fermentant, les unes les disaccharides, les autres les monosaccharides, doivent également prendre une part active dans l'hydrolyse.

Plusieurs donnent dans la fermentation du moût des

éthers aromatiques qui se joignent à l'arome *sui generis* de la racine, communiquant ainsi à la liqueur son odeur fortement aromatique.

La présence de l'Oïdium gentianæ dans les divers échantillons du moût analysé fait supposer que cet organisme a une fonction réelle ; il est plus que probable qu'il empêche la formation d'acide acétique en absorbant l'oxygène. Son rôle serait donc protecteur.

Les Pichia fabriquent moins d'alcool que les autres levures, mais en revanche élaborent des éthers.

Toutes ces levures, sauf la *Torula gentianæ*, fermentent le glucose et le fructose. Fait rare, le galactose est fermenté par huit d'entre elles.

Tandis que les monosaccharides sont presque tous attaqués par ces levures, les disaccharides résistent passablement ; ainsi le sucrose n'est hydrolysé que par quatre levures, le maltose par une seule et le lactose n'est transformé en aucun cas.

Toutes ces considérations et la mise en évidence des organismes que contient le moût de gentiane en fermentation montrent que cette fermentation contient tous les éléments nécessaires pour qu'elle soit complète et riche en production d'alcool et de principes aromatiques.

L'EAU-DE-VIE DE GENTIANE

Depuis les temps les plus reculés, on a cherché à retirer de l'alcool des plantes contenant des sucres.

Les boissons diverses plus ou moins aromatiques, ainsi obtenues après fermentation, ont pris une telle extension que certaines sont devenues de véritables boissons nationales.

Sans atteindre une pareille importance, l'eau-de-vie distillée de la racine de gentiane fermentée jouit, dans les pays de production, d'une très grande réputation.

C'est la liqueur souveraine des montagnards ; l'employant à l'intérieur et à l'extérieur, ils lui prêtent les meilleurs effets.

Je détache du livre de M. Henri Correvon (de Genève) : « Plantes et Santé », les vers très significatifs suivants :

C'est une herbe des monts distillée au Chalet,
Herbe que le troupeau dédaigne pour son lait,
La gentiane jaune ou bleue ou purpurine
Recèle ce nectar en sa forte racine,
Elixir du chasseur, trésor des montagnards,
Il ramène la vie aux lèvres des vieillards.

Fabrication de l'eau-de-vie de gentiane par les paysans

J'aborde la fabrication de l'eau-de-vie telle qu'elle se pratique chez les paysans montagnards.

A seule fin de me documenter sur les règles, les procédés, les habitudes suivies par les paysans distillateurs, je me suis livré, dans la région du Chablais que j'habite, à une enquête sur place.

J'ai parcouru la Vallée d'Aulph, Morzine, Montriond, puis en prenant par le Col des Gets, Taninges, etc... J'ai visité ensuite la Vallée d'Abondance, et notamment la Chapelle d'Abondance où l'on distillait beaucoup de racines de gentiane.

Voici, résumés, les renseignements que j'ai pu puiser

chez de vieux distillateurs et amateurs de l'eau-de-vie de gentiane ; ils concordent, d'ailleurs, à peu près tous.

L'eau-de-vie de gentiane ou l'eau de gentiane, comme on l'appelle aussi, est une boisson qui fait l'objet d'un commerce plutôt restreint, mais la plupart des paysans distillent néanmoins quelques litres de cette eau-de-vie pour l'utiliser dans la famille.

De père en fils, dans les fermes des montagnes savoyardes, on fait « la gentiane » à l'automne.

Les racines de gentiane jaune sont celles qui sont généralement choisies, mais il arrive bien, parfois, que quelques racines de gentiane bleue sont cueillies en même temps.

Le rendement de ces dernières est, paraît-il, bien moindre, mais l'eau-de-vie en est plus douce.

Les gentianes qui croissent sur les rochers sont plus appréciées ; leur rendement est, en effet, reconnu supérieur. Il faut remarquer que ces échantillons ont une écorce plus épaisse que les autres ; elles renferment, par conséquent, plus de gentiopicine, ce glucoside, d'après M. Tanret, existant surtout dans l'écorce.

La gentiane exposée au midi fournit un rendement d'eau-de-vie supérieur à celui fourni par la plante exposée au nord, à poids égaux. Mais il est juste de remarquer que les plantes exposées au nord sont plus prolifiques en racines.

Dans l'arrachage, en dehors de la limitation à l'espèce « *Gentiana lutea* », il est coutume d'observer d'autres réserves.

C'est ainsi que l'on apporte beaucoup d'attention à ne pas cueillir des racines dont la plante a porté graines. Le rendement de pareilles racines est, paraît-il, très inférieur.

Il est facile d'expliquer scientifiquement cette différence en faisant remarquer que la plante a puisé pour ses fruits les réserves d'éléments hydrocarbonés accumulés dans ses racines.

On a soin, aussi, de ne prendre que des racines dont le diamètre de la tige, à la naissance des feuilles, ait au moins deux centimètres. Avec cette épaisseur on est certain d'utiliser une plante ayant plus de trois ans et ayant déjà servi à la reproduction.

Les racines ainsi arrachées sont mises en tas dans des caves et conservées quelques semaines à l'abri de l'humidité jusqu'à ce que le stock ait été jugé d'importance suffisante.

L'époque, d'après les paysans, où l'on doit procéder à l'arrachage, part du mois d'août et peut aller jusqu'à l'apparition des premières neiges.

Les opérations préliminaires en vue de la fermentation commencent par un nettoyage à sec, de manière à débarrasser les racines de la couche terreuse très adhérente qui les souille.

Les racines sont ensuite coupées en tranches assez minces.

L'opération peut se faire au moyen d'un hachoir puissant, mais les paysans emploient surtout à cet usage une sorte de bêche coupante qui se manœuvre en appuyant du pied. Dans certaines régions, on a construit, à cet effet, un instrument qui est une bêche double, composée de deux plans assemblés perpendiculairement suivant une ligne médiane verticale.

Les racines coupées sont laissées quelque temps à l'air, puis mises dans de grandes cuves en bois.

Ces cuves ont la forme d'un tronc de cône, la grande

base représentant le fond du récipient. On emplit les cuves presque jusqu'au bord.

Primitivement on se contentait de les fermer sommairement au moyen de planches disposées sur l'ouverture ; depuis quelques années déjà, les fabricants ont trouvé utile de fermer ces cuves presque hermétiquement. D'après M. Tanret, la fermentation en cuve ouverte donne, en effet, une perte de 10 p. 100 de la partie liquide fournissant l'eau-de-vie.

En faisant fermenter en cuve close, la perte est réduite à 2 ou 3 p. 100.

La grandeur des cuves est variable suivant l'importance de la fabrication ; elles sont généralement de 300 à 500 litres, mais chez les petits propriétaires ces dimensions deviennent très réduites, et on trouve même des paysans qui réalisent la fermentation dans des tonneaux dont on a enlevé l'un des fonds.

Lorsque la racine de gentiane préparée a été placée dans ces récipients, elle est abandonnée pendant plusieurs jours. On laisse la gentiane se réchauffer, disent les paysans ; la fermentation commence d'elle-même, à la condition qu'une température propice et constante soit réalisée, cette température est de 18 à 20 degrés.

Les paysans arrivent à ce résultat, distillant à la fin de l'automne, en tenant des fourneaux allumés dans la pièce, ou lorsqu'il s'agit de petites quantités en portant la cuve dans l'étable.

Au bout de six à huit jours de cette incubation, la fermentation est en pleine marche, on dit que la gentiane bout.

La masse émet, en effet, de l'acide carbonique, en même temps qu'il se dégage une certaine température.

Lorsque dans un cellier il y a plusieurs cuves en fermentation, cette température est très perceptible.

A ce moment, on ajoute à la cuvée de l'eau tiède en quantité convenable pour baigner totalement la masse. La fermentation continue alors de plus belle. On dit que la gentiane cuit et bout. Enfin, quand on juge la fermentation terminée, on procède à la distillation.

Cette fermentation ne doit pas être poussée trop loin car il se forme à la surface de la cuve un voile, indice d'un chimisme nouveau qui réduit le degré alcoolique de l'eau-de-vie obtenue.

La durée de cette fermentation ne doit pas non plus être écourtée; il est de règle dans notre région de ne pas distiller avant qu'il y ait au moins 21 jours de fermentation.

En Autriche, la fermentation est réalisée, paraît-il, en huit jours, mais cette rapidité est obtenue en favorisant la transformation des glucosides des racines par le maintien de ces dernières en tas couverts de branchages durant un temps assez long.

Les appareils utilisés dans les campagnes pour la distillation sont des appareils à feu nu, semblables à ceux avec lesquels on distille les marcs.

La distillation est conduite lentement; il passe d'abord un liquide à odeur forte, incolore, on pèse au densimètre de temps en temps et lorsque le degré alcoolique devient trop faible on arrête le chauffage.

Les produits de la distillation sont mélangés intimement et remis dans l'alambic, après un repos, pour être distillés une seconde fois.

Cette deuxième distillation est en somme une rectification du produit primitif pour obtenir l'eau-de-vie définitive.

L'odeur est devenue moins âcre, plus homogène, le goût est moins brûlant et plus moelleux.

Le degré alcoolique de ces eaux-de-vie est compris entre 48° et 51° (Gay-Lussac).

L'odeur de l'eau-de-vie de gentiane, qui est due à son essence et à des éthers aromatiques, est très forte, bien des personnes la trouvent désagréable.

En vieillissant, cette odeur diminue au point que certaines eaux-de-vie, vieilles de quarante ans, en sont presque totalement dépourvues.

La valeur marchande de la racine fraîche de gentiane était, avant la guerre, de 10 francs les 100 kilos.

La valeur de l'eau-de-vie était de 5, 6 et 8 francs le litre, suivant l'âge et suivant le rendement de l'année.

Ce rendement, en dehors des qualités des racines traitées, n'est pas absolument constant, il varie d'une année à l'autre ; les années sèches donnent un plus grand rendement que les années humides.

On peut admettre cependant la moyenne de 4 à 6 litres obtenus par 100 kilos de racines, exceptionnellement 7 litres.

EXPÉRIENCES PERSONNELLES

Avant-Propos

L'analyse de l'eau-de-vie de gentiane n'ayant encore jamais été pratiquée, il m'a paru important de fournir des chiffres qui puissent dans la suite être comparés ; à cet effet, j'ai suivi les méthodes officielles.

De plus, j'ai pensé qu'il serait intéressant de pratiquer l'analyse d'eau-de-vie de gentiane fraîchement distillée, afin que l'on n'ait point à compter avec l'influence de l'âge.

Je me suis donc placé dans les conditions habituelles de nos distillateurs et j'ai préparé moi-même de l'eau-de-vie distillée de racines que j'ai soumises à la fermentation.

Un point délicat se présentait : celui de l'époque de la cueillette.

En effet, si d'un côté les travaux de M. Bridel montrent que la teneur maxima des racines en glucosides se produit au mois de juin, il ressort aussi de ce même travail que les quantités de saccharose et d'hydrates de carbone augmentent dans les racines jusqu'à l'hiver. L'automne étant aussi consacré par l'usage pour le moment de l'arrachage, j'ai pris le parti d'effectuer deux récoltes et de fabriquer deux échantillons d'eau-de-vie de gentiane :

L'un provenant des racines cueillies fin juin, que j'appellerai gentiane d'été ;

L'autre provenant des racines cueillies en fin septembre, que j'appellerai gentiane d'automne.

Dans la fermentation de la gentiane d'été, j'ai pratiqué la distillation en deux portions :

La première partie de la cuvée a été distillée lorsque j'ai jugé que la fermentation était terminée et que les chiffres obtenus dans les dosages pratiqués sur le moût paraissaient devenir constants ;

La seconde partie n'a été distillée qu'après la production d'un voile généralisé à la surface de la cuve.

M. Guyot, dans sa thèse, fait la réflexion que l'eau-de-vie de gentiane ne peut que gagner d'une fermentation prolongée. Je le crois aussi, si l'on a en vue la finesse du goût et de l'arome ; mais le rendement en est considérablement diminué.

La quantité de cette eau-de-vie qu'il m'a été possible d'obtenir était trop insuffisante pour me permettre d'en faire l'analyse, mais j'ai pu néanmoins établir la proportion rendue et la comparaison des caractères organoleptiques avec les autres échantillons.

De cet exposé il résulte que mon travail analytique sera ainsi réparti :

1° Analyse chimique de l'eau-de-vie de racines de gentiane cueillies en été ;

2° Analyse chimique de l'eau-de-vie de racines de gentiane cueillies en automne ;

3° Analyse d'une eau-de-vie de gentiane vieille, fabriquée par les paysans ;

4° Comparaison de rendement et caractères organoleptiques d'une eau-de-vie de gentiane obtenue de racines surfermentées.

Utilisation des racines fraîches

Pour servir à mes expériences, j'ai fait ramasser par un paysan expérimenté, chez un propriétaire de la montagne, dans notre arrondissement, la quantité jugée nécessaire de racines de gentiane jaune.

Le paysan qui m'a rendu ce service est lui-même un distillateur d'eau-de-vie de gentiane ; il a bien voulu, en cette circonstance, procéder comme il avait l'habitude de le faire pour lui-même.

Les racines reçues au laboratoire le lendemain de leur extraction, je me suis livré à quelques expériences et j'ai pratiqué quelques dosages sur les produits d'extraction de ces racines.

Dans ces expériences, dans le *modus operandi* suivi pour la fermentation, dans la pratique même des analyses, j'ai utilisé des procédés identiques pour chacun des échantillons ; je les décrirai donc une fois pour toutes et j'établirai ensuite la comparaison des résultats, en désignant l'eau-de-vie qui provient de la cueillette faite fin juin sous le nom de gentiane d'été, celle provenant de la cueillette faite en fin septembre sous le nom de gentiane d'automne et enfin celle provenant de récolte des paysans : gentiane vieille.

Opérations pratiquées sur les racines fraîches

- 1° Calcul de l'humidité des racines ;
- 2° Estimation pour cent du suc obtenu ;
- 3° Caractères, densité du suc ;
- 4° Extrait sec.

5° Cendres ;

6° Acidité ;

7° Dosages des substances réductrices.

DÉTAIL DES OPÉRATIONS

Calcul de l'humidité des racines. — 100 grammes de racines fraîches sont soigneusement brossées et débarrassées de toutes les matières étrangères qui y adhèrent ; elles sont ensuite très exactement pesées.

Je les ai placées dans une étuve à air chaud entre 30 et 35 degrés. Ces racines ont été ainsi maintenues jusqu'à ce que les pesées pratiquées de temps en temps donnent un chiffre constant. Ce poids pris d'une manière définitive est retranché du poids primitif.

Poids primitif	100 gr. 00
Poids définitif	27 gr. 90
Différence représentant l'humidité....	72 gr. 10 %
Racines d'été.	

Extraction et estimation du suc des racines. — 500 gr. de racines de gentiane fraîches sont parfaitement nettoyées et coupées en tranches minces, elles sont passées à la presse de laboratoire parfaitement desséchée, le suc recueilli est pesé après avoir égoutté la presse durant plusieurs heures.

Le suc ainsi obtenu a été débarrassé des matières solides échappées de la presse, en le faisant passer sur un tampon d'étoupe lavée et stérilisée. Le poids de suc obtenu dans ces conditions a été de 49 gr. 60 %.

500 gr. racines ont donné 248 gr. de suc.

$$100 \quad \text{»} \quad \frac{248}{5} = 49 \text{ gr. } 60$$

pour les racines cueillies en été.

Densité du suc. — La densité a été prise au densimètre à 15°, elle a été trouvée de 1052,6 (gentiane d'été).

Extrait sec. — 10 cm³ de suc totalement dépouillé des matières solides sont évaporés au bain-marie à 100° dans une capsule de platine. La fin de la dessiccation a été faite sous la cloche à acide sulfurique et la différence de poids estimée après deux pesées identiques.

Poids de la capsule et de l'extrait.....	9,382
Tare de la capsule vide	7,872
Poids de l'extrait.....	1,510
Soit : 15,10 %.	

Cendres. — On incinère le résidu de l'évaporation de 10 cm³ de suc jusqu'à ce que les cendres soient blanches, on laisse refroidir dans un dessiccateur et on pèse.

Poids de la capsule et des cendres.....	7,926
Tare de la capsule	7,872
Poids des cendres.....	0,054
Soit : 0 gr. 54 %.	

(Gentiane d'été).

Acidité. — 10 cm³ de suc, en partie clarifié, sont étendus d'une proportion convenable d'eau distillée; j'ai dosé l'acidité par la méthode classique au moyen de la solution de soude N/10 en présence de la phénol-phtaléine, comme réactif indicateur.

Soit N le nombre de cm³ employés pour obtenir la

coloration, l'acidité pour 100 de suc sera exprimée par l'équation suivante en

Acide sulfurique monohydraté.. $N \times 10 \times 0,0049$

Et pour le cas présent..... $3,7 \times 10 \times 0,0049 = 0,1813$
(Gentiane d'été).

Substances réductrices. — Je me suis servi de la méthode classique de Causse et Bonnans au ferrocyanure de potassium et à la liqueur cupropotassique.

J'ai pris 100 cm³ de suc, j'ai saturé l'acidité par un peu de bicarbonate de soude pur en poudre ; après dégagement, j'ai déféqué le suc par additions fractionnées de sous-acétate de plomb dans la proportion définitive de 20 p. 100 ; après un repos convenable j'ai précipité l'excès de plomb par du bicarbonate de soude pur en poudre, finalement j'ai filtré la liqueur qui s'est trouvée ainsi très décolorée.

J'ai pris : Liqueur de Fehling 10 cm³

Solution de ferrocyanure de potassium.. 10 cm³

Eau distillée..... 10 cm³

Après avoir porté ce mélange à l'ébullition dans un petit ballon en verre blanc, j'ai fait un dosage d'essai en introduisant le suc déféqué dans une burette de Mohr. En débutant par des jets de trois gouttes, puis deux, puis une, et en portant à l'ébullition le liquide du ballon après chaque introduction, on arrive à une réaction-limite nette et franche.

Le premier essai a été tel que 10 cm³ de liqueur de Fehling ont nécessité 1 cm³ 6 de liqueur de gentiane.

J'ai pris alors 16 cm³ de liqueur de gentiane que j'ai portés à 80 cm³ soit cinq fois le volume primitif.

Un nouveau dosage pratiqué avec cette dilution a donné pour la saturation de 10 cm³ de liqueur de Fehling

8 cm³ 2. La liqueur de Fehling titrée étant telle que 10 cm³ de cette liqueur correspondent à 0 gr. 024 de glucose, la quantité de matières réductrices exprimées en glucose contenue dans 100 cm³ de suc sera donnée par l'équation

$$\frac{0,024 \times 5 \times 100}{8,2} = 1 \text{ gr. } 463$$

Et en tenant compte de la défécation à 20 p. 100

$$1 \text{ gr. } 463 + \frac{1,463 \times 2}{10} = 1 \text{ gr. } 755$$

Le suc des racines cueillies en automne ayant été traité de la même manière, j'établis ci-contre un tableau comparatif des résultats :

Suc de racines de gentiane

	Cueillettes			
	d'été		d'automne	
	Rapport p. 100 de suc	Par kg. de racines	Rapport p. 100 de suc	Par kg. de racines
1° Humidité.....		721 gr.		421 gr.
2° Rendement du suc par pression.....		496 gr.		502 gr.
3° Densité du suc.....	1052,6		1075,3	
4° Extrait sec.....	15,10	74 gr. 89	19,03	95 gr. 530
5° Cendres.....	0,54	2 gr. 678	0,45	2 gr. 259
6° Acidité (en SO ⁴ H ²).....	0,181	0 gr. 897	0,294	1 gr. 475
7° Substances réductrices.....	1,755	8 gr. 704	2,769	13 gr. 90

Les colonnes rapportant les nombres au kilog. de racines sont établies en s'inspirant de ce que :

La racine de gentiane d'été a fourni. . . 496 gr. de suc au kgr.

— — — d'automne — 502 gr. —

En dehors des différences constatées ci-dessus sur les dosages des deux suc, on peut ajouter que les carac-

tères morphologiques des deux échantillons présentaient eux-mêmes des différences : la couleur notamment du suc de racines d'automne était brun chocolat, alors que celle du suc des racines d'été était café au lait foncé.

Mise en marche de la fermentation

Comme cuve de fermentation, j'ai utilisé un fût de chêne parfaitement étuvé et aseptique dont un des fonds avait été enlevé.

Les racines de gentiane fraîches, rendues à sec, parfaitement propres, ont été coupées en rondelles minces au moyen d'un coupe-racines ; elles ont été laissées exposées à l'air en les retournant de temps en temps, mais en évitant leur dessiccation par une couverture en paillon.

Après 48 heures de cette exposition, les racines ont été versées dans le fût dans un endroit propice où la température ambiante a été maintenue entre 17° et 19° C.

J'ai suivi les variations de température dans le milieu et l'air ambiant.

Dans les deux cas, la température maxima du milieu s'est produite le cinquième jour et s'est élevée à 26°, la température ambiante étant pour la cuvée de racines d'été 18°, et pour la cuvée de racines d'automne 19°.

A partir du sixième jour la température a commencé à baisser, j'ai alors ajouté une quantité d'eau capable de baigner totalement les racines, cette eau était à 25°.

Dès ce moment, la fermentation se manifeste d'une manière très apparente par la production de bulles d'acide carbonique.

Les racines absorbent l'eau ajoutée et le niveau baisse.

tandis que les racines boursoufflées occupent la surface ; en quelques jours le contraire se reproduit et l'eau chargée de gaz vient émerger à la surface.

Durant tout le temps de la fermentation, la température de la cuvée se maintient de 2 à 3 degrés au-dessus de la température de l'air.

Les paysans disent que la gentiane doit fermenter au moins 21 jours ; j'ai constaté dans les deux cas qu'après ce laps de temps la fermentation n'était pas totalement achevée.

Je n'ai, en effet, obtenu les signes de la fin de l'opération qu'après 40 jours dans le premier cas, et 35 dans le second. C'est à ce moment-là que la densité du moût et son pouvoir réducteur ont pris des valeurs à peu près constantes.

Distillation de l'eau-de-vie

Lorsque j'ai considéré la fermentation achevée, j'ai procédé à la distillation en utilisant un alambic de cuivre étamé chauffé à feu nu.

L'opération a été conduite très lentement et très régulièrement en recueillant les produits de tête et de queue.

Tout le liquide distillé a été mélangé dans une bonne et mis durant quelque temps en repos.

L'eau-de-vie distillée a une odeur très âcre et très tenace, le goût est piquant, fort, plutôt désagréable.

Le rendement rapporté aux 100 kil. de racines a été pour cette première distillation à bas titre :

Pour la gentiane d'été	15 litres environ
Pour la gentiane d'automne	19 — —

La rectification obtenue par une seconde distillation a été faite deux semaines après la distillation des racines.

L'eau-de-vie obtenue est absolument limpide et incolore, son odeur est franche et caractéristique de l'eau-de-vie de gentiane habituelle.

Son goût est chaud, tenace, mais non empyreumatique.

Le rendement rapporté aux 100 kil. de racines a été :

Pour l'eau-de-vie de l'été.....	3 litres à 47° G.-L.	18° C.
Pour l'eau-de-vie de l'automne..	3 lit. 500 à 50°6 G.-L.	16° C.

Et en déterminant :

1° Le degré réel (Gay-Lussac) à 15° C.

2° Le volume de l'alcool à cette température.

Les quantités ci-dessus deviennent :

Eau-de-vie d'été.....	2.992 cm ³ 5 à 45°7 (Gay-Lussac) 15° C.
Eau-de-vie d'automne...	3.496 cm ³ à 48°9 (—) 15° C.

Afin de rendre ces nombres comparables, je transforme, ou plutôt j'exprime la richesse alcoolique en alcool absolu à 100°. Nous avons alors l'expression du rendement de 100 kgs. de racines de gentiane :

Eau-de-vie d'été.....	1.367 cm ³ d'alcool absolu à 100° à 15° C.
Eau-de-vie d'automne..	1.709 cm ³ d'alcool absolu à 100° à 15° C.

Quant à l'eau-de-vie obtenue après la fermentation poussée au delà du temps habituel, elle possède une saveur plus douce, une odeur moins tapageuse et plus homogène. Mais le rendement a été manifestement très inférieur, puisqu'il correspond à moins d'un litre d'eau-de-vie pour 100 kgs de racines.

ANALYSE GÉNÉRALE

CARACTÈRES ORGANOLEPTIQUES

Eau-de-vie de gentiane :	Couleur :	Odeur :	Aspect :	Goût :
d'été	Nulle	tapageuse de gentiane, légè- rement méthylée.	limpide ; mobi- lité des eaux- de-vie.	Impression forte et pi- quante ; propa- ge une chaleur intense dans l'estomac ; légè- rement amer.
d'automne	Nulle	id. semblable à la précédente, l'odeur méthylée en moins, odeur de cuit.	id.	semblable à la précédente, mais goût plus amer
vieille	légèrement teintée en jaune sous une grande épaisseur	odeur d'eau-de- vie et d'alambic rappelant un peu le marc. Le tout dominé par le parfum de gentiane fer- mentée.	id.	semblable aux précédentes. saveur plus amère, goût plus homogène, moins piquant.
Eau-de-vie surfermentée	Nulle	végétale de racine ; plus douce que les précédentes.	id.	très atténué, homogène, non piquant.

Dosage de l'extrait sec

Méthode officielle. — 50 cm³ ont été évaporés au B.-M. dans un vase en verre à fond plat.

Après avoir pratiqué la double pesée, j'ai trouvé respectivement pour :

Eau-de-vie de gentiane d'été.....	par litre	0 gr. 060
— — d'automne.....	—	0 gr. 050
— — vieille.....	—	0 gr. 080

Titre alcoolique

Degré réel. — Malgré le poids si minime de l'extrait sec, j'ai déterminé par la méthode officielle, après distillation, le degré réel de ces eaux-de-vie.

Résultats :

Eau-de-vie de gentiane d'été.....	47°0 à 15° C.
— — d'automne....	49°6 à —
— — vieille.....	50°0 à —

ANALYSE CHIMIQUE

Impuretés en grammes par hectolitre d'alcool à 100°.

Dosage des impuretés, par fonctions.

Acidité (en acide acétique crist.).

Aldéhydes.

Furfurol.

Ethers.

Alcools supérieurs.

Coefficient « non-alcool ».

Acidité

Dosage de l'acidité totale. — Pour rendre plus pratique le dosage de l'acidité, j'ai fait, comme le recommande Blarez, une prise d'essai en rapport avec le titre alcoolique réel correspondant à 25 cm³ d'alcool à 50°.

La quantité de liquide à prélever est égale au nombre obtenu en divisant 1250 par le titre réel du liquide alcoolique.

Les résultats de ces opérations pour chacun des échantillons ont été les suivants :

$$1^{\circ} \text{ Eau-de-vie de gentiane d'été..... } \frac{1250}{47} = 26,6$$

$$2^{\circ} \text{ — — — d'automne... } \frac{1250}{49,6} = 25,2$$

$$3^{\circ} \text{ — — — vieille..... } \frac{1250}{50} = 25,0$$

J'ai dosé l'acidité par la méthode classique au moyen

de la solution demi-décinormale alcaline de potasse en présence de la phénolphtaléine comme réactif indicateur.

Résultats :

1° Eau-de-vie de gentiane d'été.	8 cm ³ 8 sol. N/20 alcaline
2° — — — — — d'automne. 5 cm ³ 8	—
3° — — — — — vieille.	2 cm ³ 7

D'où l'on tire les proportions respectives suivantes d'acidité exprimée en acide acétique par hectolitre d'alcool à 100°.

1° Eau-de-vie de gentiane d'été.	$8,8 \times 0,12 \times 2 \times 100 =$ 211,2; soit 212.
2° — — — — — d'automne. 5,8	$\times 0,12 \times 2 \times 100 =$ 139,2; soit 140.
3° — — — — — vieille.	$2,7 \times 0,12 \times 2 \times 100 =$ 64,8; soit 65.

Les dosages des autres impuretés ont été pratiqués sur l'eau-de-vie distillée pour la détermination de la force réelle. Après l'avoir amenée à 50° (pour ce qui concerne l'eau-de-vie d'été et d'automne) par addition d'alcool chimiquement pur à 95°, j'ai ainsi ajouté :

à 100 cm ³ d'eau-de-vie d'été.	6 cm ³ 4 pour obtenir 106 cm ³ 2
à 100 cm ³ — — — — — d'automne. .	1 cm ³ 1 — 101 cm ³ .

En tenant compte de ces additions, tous les résultats de mes dosages devront être ainsi modifiés :

Si on désigne par N le premier résultat obtenu,

par V le volume final de 100 cm³ de distillat additionnés d'alcool à 95° jusqu'à marquer 50°,

par T le titre alcoolique réel du distillat analysé,

N' désignant le résultat définitif,

$$\text{on a} \quad N' = N \times \frac{V}{2T}$$

Les résultats de l'analyse concernant l'eau-de-vie vieille pourront être pris d'emblée sans modification, cette eau-de-vie ayant pour degré réel 50.

Dosage des aldéhydes

La proportion d'aldéhydes contenues dans ces eaux-de-vie, mise en évidence par un essai au réactif de Gayon, m'a paru suffisamment élevée pour que le dosage volumétrique soit praticable.

J'ai suivi la méthode officielle. Après avoir préparé une solution alcoolique sulfurique de sulfite de soude pur et sec que nous appellerons S, j'ai préparé une solution I.

Cette solution, décime normale d'iode dans de l'iodure de potassium, est telle qu'elle correspond à :

0 gr. 0032 d'acide sulfureux, ou à
0 gr. 0022 d'aldéhyde éthylique.

De plus, la solution S doit exiger, pour être saturée, un volume double de solution I.

Il est bon, pour faire les dosages, de diluer le milieu alcoolique avec de l'eau distillée et d'ajouter un peu de solution d'amidon, si l'on veut une coloration finale franchement virée au bleu.

Pour doser les aldéhydes, on introduit dans un ballon jaugé de 100 cm³ muni d'un long col, 50 cm³ d'eau-de-vie à titrer marquant 50°, on ajoute 50 cm³ de liqueur S, on agite et l'on bouche solidement le ballon avec un bouchon de liège.

On prépare un ballon témoin, semblable au précédent, dans lequel on introduit 50 cm³ de liqueur S, on complète le volume à 100 cm³ avec de l'alcool chimiquement pur à 50°.

Les deux ballons sont placés dans un B.-M. chauffé à 50°, on les y laisse pendant 4 heures à cette température.

Au bout de ce temps, on fait refroidir, on agite de nouveau et l'on prélève 50 cm³ de chacun des deux liquides sur lesquels on effectue le titrage de l'acide sulfureux libre au moyen de la liqueur I.

Le ballon témoin permet de connaître l'influence même de la réaction sur le titre de la liqueur S, si bien que :

En désignant par A le nombre de cm³ de la liqueur I exigés pour saturer l'acide sulfureux libre du ballon témoin, et a le nombre de cm³ exigés par le liquide du ballon renfermant l'eau-de-vie à analyser, ce sera le différence (A — a) qui devra être prise en considération.

La teneur en aldéhydes exprimée en aldéhyde éthylique sera donnée par la formule

$$(A - a) \times 0,088$$

Ce produit devra être multiplié par le coefficient $\frac{V}{2T}$

Puis en rapportant le résultat à l'hectolitre d'alcool à 100° la formule devient $(A - a) 0,088 \times \frac{V}{2T} \times 2 \times 100$.

Pour les trois échantillons, soumis à l'analyse, j'ai obtenu :

- | | | |
|-----------------------------------|---|----------------------|
| 1° Eau-de-vie de gentiane d'été : | $9,5 \times 0,088 \times 1,13 \times 200$ | $= 188,93$ soit 189. |
| 2° — — — d'automne : | $14,1 \times 0,088 \times 1,018 \times 200$ | $= 252$ |
| 3° — — — vieille : | $15,3 \times 0,088 \times 200$ | $= 270$. |

Furfurol

(Aldéhyde pyromucique)

Le dosage du furfurol a été fait au moyen du colorimètre en suivant la technique officielle.

En utilisant les courbes tracées au moyen de tables contenues dans les différents ouvrages écrits sur cette question, j'ai trouvé les résultats suivants :

Eau-de-vie de gentiane	Epaisseur du colorimètre en dixième de millimètre	Correspondant en grammes par hecto d'alcool à 100°	Valeur ramenée par correction relative à l'obtention des 50°
d'été.....	276	0 gr. 710	0,800
d'automne...	100	2 gr. 00	2 gr. 05
vieille.....	180	1 gr. 1	1,1 sans correction

Dosage des éthers

Dans un ballon de verre de 250 cm³, j'ai introduit 100 cm³ d'eau-de-vie redistillée et marquant 50 degrés, quelques grains de pierre ponce et 5 gouttes de solution de phénolphtaléine à 1 p. 100. Après avoir saturé exactement les acides libres au moyen d'une solution de soude N/10 (liqueur fraîchement préparée et exempte de carbonates), j'ai ajouté ensuite 20 cm³ de liqueur alcaline N/10 et j'ai fait bouillir pendant une heure au réfrigérant ascendant. Après refroidissement, j'ai ajouté 20 cm³ de solution d'acide sulfurique N/10. J'ai titré ensuite l'excès d'acide au moyen de la solution N/10 de soude (après vérification de saturation volume à volume des solutions acide et alcaline). Si l'on désigne par n le nombre de cm³ de solution N/10 employés, $n \times 17,6$ donne la teneur en éthers (évaluée en éther acétique) par hectolitre d'alcool à 100 degrés.

Résultats :

- 1° Eau-de-vie de gentiane d'été : $16 \text{ cm}^3 \times 17,6 = 297,5$
et en multipliant par 1,13 (coefficient de correction)
on a : $297,5 \times 1,13 = 336$.
- 2° Eau-de-vie de gentiane d'automne : $15,9 \times 17,6 = 279,8$
et en multipliant par 1,018 (coefficient de correction)
on a : $279,8 \times 1,018 = 284$.
- 3° Eau-de-vie vieille : $24,75 \times 17,6 = 435$ (sans correction).

Dosage des alcools supérieurs

Méthode officielle colorimétrique :

Dans le dosage des alcools supérieurs on se sert comme étalon colorimétrique d'une solution diluée d'alcool isobutylique pur dans l'alcool éthylique et on exprime les résultats en alcool isobutylique.

Cet étalon a été adopté par la généralité des chimistes par pure convention, car il serait plus logique d'exprimer les résultats en alcool amylique qui, d'après MM. Morin et Ordonneau, existe dans les eaux-de-vie dans la proportion de 95 p. 100 pour 5 p. 100 d'alcool isobutylique.

Mais, soit qu'il est facile de se procurer de l'alcool isobutylique pur, soit qu'il est nécessaire que les résultats d'analyse soient en tous points comparables, je n'ai pas pensé devoir modifier l'usage.

J'ai donc préparé une solution renfermant 0 gr. 667 d'alcool isobutylique pur par litre d'alcool à 66°7, en suivant la méthode indiquée par M. Bonis.

La liqueur étalon étant ainsi obtenue, j'ai pris 100 cm³ d'eau-de-vie à analyser amenée à 50°, je les ai versés dans un ballon de 250 cm³, j'ai ajouté 1 cm³ d'anilline pure, 1 cm³ d'acide phosphorique sirupeux pur et quelques grains de pierre ponce, j'ai chauffé au réfrigérant à reflux de manière à maintenir le liquide à une douce ébullition pendant une heure.

Au bout de ce temps, j'ai cessé de chauffer et, quand le liquide est devenu froid, je l'ai distillé.

Pour effectuer cette distillation, j'ai pris soin d'incliner le ballon à 45° environ et de le relier à un serpentín de verre par un tube assez large et terminé en biseau.

Le réfrigérant dont je me suis servi était refroidi par un courant continu et abondant d'eau froide et avait

près d'un mètre de longueur ; de cette manière le liquide distillait à une basse température.

Dans un petit ballon jaugé, j'ai recueilli exactement 75 cm³ de liquide ; ce volume renfermait la totalité de l'alcool et marquait par conséquent 66°7 à l'alcoomètre.

Après avoir rendu le liquide parfaitement homogène, j'ai fait agir sur lui l'acide sulfurique ; pour cela je me suis servi de matras d'essayeur d'une capacité de 100 cm³.

Avec une pipette, j'ai mesuré exactement 10 cm³ d'eau-de-vie redistillée, je les ai introduits dans un des matras propre et sec, puis 10 cm³ d'acide sulfurique monohydraté pur et incolore en le faisant couler le long de la paroi du matras, de manière qu'ils se réunissent au fond.

J'ai mélangé ensuite rapidement l'alcool et l'acide et j'ai chauffé le mélange pendant une heure dans un bain salé bouillant à 120° de température et maintenu à niveau constant par un ballon d'alimentation rempli d'eau.

En même temps que l'eau-de-vie à essayer, j'ai mis dans le bain un matras contenant 10 cm³ de la liqueur type à 0 gr. 667 d'alcool isobutylique pur et 10 cm³ d'acide sulfurique.

On remarquera que cette solution type a une composition telle qu'elle correspond au produit de la distillation d'une solution de 0 gr. 500 d'alcool isobutylique pur dans un litre d'alcool à 50°, la distillation étant faite dans les conditions de l'expérience, c'est-à-dire en recueillant les 3/4 du liquide distillé ; de cette manière la comparaison entre l'alcool à essayer et la liqueur type peut se faire aisément.

Quant l'alcool de la solution type et l'eau-de-vie à essayer eurent été soumis depuis une heure à l'action de l'acide à la température de 120°, j'ai retiré les matras du bain-marie. Après les avoir laissé refroidir, je les ai

comparés au colorimètre en donnant à la liqueur type une épaisseur de ~~0,016~~ dix ~~cent~~ millimètres.

L'intensité colorante n'étant pas proportionnelle à la teneur en alcool isobutylique, je me suis repéré sur les courbes dressées dans les ouvrages sur cette matière et j'ai obtenu les valeurs suivantes :

Eau-de-vie de gentiane	Épaisseur du colorimètre en dixième de millimètre	Correspondant en grammes par hecto d'alcool à 100°	Valeur ramenée par correction relative à l'obtention des 50°
d'été.....	63	158	178,5
d'automne..	70	135	137,3
vieille.....	51	172	172 sans correction

Relevé des résultats

rapportés en grammes à l'hectolitre d'alcool à 100°

	EAU-DE-VIE DE GENTIANE		
	d'été	d'automne	vieille ou des paysans
Alcool (degré apparent).....	45,7	48,9	49,8
Alcool (degré réel)	47	49,6	50
Acidité (Acide acétique)....	212,00	140,00	65,00
Aldéhydes.	189,00	252,00	270,00
Furfurol.....	0,80	2,05	1,10
Ethers	336,00	284,00	435,00
Alcools supérieurs.....	178,50	137,30	172,00
Coefficient du non-alcool...	916,30	815,35	943,10
Somme Alcools + Ethers...	514,5	421,3	607
R $\frac{\text{Ethers}}{\text{Acide}}$	1,58	2,00	6,69
R $\frac{\text{Ethers}}{\text{Alcools}}$	1,8	2,06	2,5

CONCLUSIONS

1° A quel genre d'eau-de-vie appartient l'eau-de-vie de gentiane ?

2° Classement des deux échantillons d'eaux-de-vie récentes par ordre de qualité de spiritueux.

3° Classement par ordre de qualité marchande.

4° Eau-de-vie de racines à fermentation prolongée.

5° Quelle est l'époque la plus avantageuse pour l'arrachage ?

6° L'eau-de-vie vieille des paysans.

Les conclusions à tirer des analyses de spiritueux sont d'autant plus délicates qu'il n'est point possible d'avoir un terme de comparaison offrant toutes les garanties de bonne qualité et d'authenticité.

L'analyse de l'eau-de-vie de gentiane n'ayant point encore été pratiquée, il me sera difficile de dire, au moyen de mes résultats, si les échantillons que j'ai analysés sont des meilleurs, des moyens ou des médiocres.

Je vais tenter, par des procédés divers d'investigation, de ranger l'eau-de-vie de gentiane dans la classe de spiritueux dont elle paraît le plus se rapprocher.

Cette eau-de-vie rangée dans cette catégorie, j'apprécierai la qualité marchande en raison des données analytiques.

Les différences constatées entre l'analyse de l'eau-de-

vie vieille et celles des autres échantillons ne sauraient être comparées à celles qu'apporte le vieillissement dans les eaux-de-vie de vin conservées en fût, les eaux-de-vie de gentiane étant, pour ainsi dire, toujours conservées dans des récipients en verre.

Si le vieillissement a apporté des modifications à cet échantillon, elles sont dues aux réactions subséquentes des différents éléments entre eux.

En jetant les yeux sur le tableau des analyses de ces trois échantillons, il est judicieux de mettre immédiatement en évidence certaines caractéristiques.

J'ai jugé qu'il n'était pas raisonnable de s'en tenir uniquement à la valeur du « non-alcool » dans les résultats de ces analyses pour servir à leur classement, mais j'ai considéré cette valeur comme étant seulement un des éléments d'appréciation.

Le chiffre de l'acidité est très élevé et à l'encontre des eaux-de-vie vieilles conservées en fût, où le chiffre de l'acide monte progressivement avec les années. Dans mes résultats, c'est précisément le chiffre relatif de l'eau-de-vie vieille qui est le plus bas.

Deux raisons peuvent expliquer cette anomalie apparente :

1° L'acidité de ces eaux-de-vie provient certainement des acides volatils de la fermentation qui passent à la distillation.

Les eaux-de-vie anciennes conservées en vase de verre peuvent perdre un peu de cette acidité.

2° Avec l'influence du temps les acides peuvent réagir sur l'alcool et engendrer des aldéhydes et des éthers.

On constatera, en effet, que ces deux produits sont en teneur bien plus élevée dans l'eau-de-vie vieille que dans les deux autres.

Ethers et alcools supérieurs. — On sait que, dans les analyses de spiritueux de même espèce, les éléments qui présentent le moins de variations sont les éthers et les alcools supérieurs, et, si au lieu de considérer ces éléments en particulier on considère la somme éthers + alcools supérieurs, les variations sont moins grandes encore. La somme éthers + alcools supérieurs de chacune de ces analyses est respectivement :

Pour la gentiane d'été	514,5
Pour la gentiane d'automne	421,3
Pour la gentiane vieille	607

Ces chiffres seront un terme de comparaison des plus utiles pour servir au classement.

Ethers. — On remarquera aussi que, dans les trois échantillons, les éthers sont représentés en plus grande quantité que les alcools ; témoignage dérivant de l'expérience, qu'il s'est produit dans la fermentation beaucoup d'acides volatils et que le produit qui en résulte est fortement aromatique.

Notons aussi que les rapports $\frac{\text{alcools supérieurs}}{\text{éthers}}$ sont inférieurs à l'unité, et sont respectivement :

Pour la gentiane d'été	0,53
Pour la gentiane d'automne	0,48
Pour l'eau-de-vie vieille	0,39

L'inverse $\frac{\text{éthers}}{\text{alcools supérieurs}}$ sera, en conséquence, supérieur à l'unité, et respectivement :

Pour l'eau-de-vie d'été	1,8
Pour l'eau-de-vie d'automne	2,06
Pour l'eau-de-vie vieille	2,5

Ces remarques étant faites, j'ai éliminé de la comparaison les eaux-de-vie qui offraient le plus de divergences avec l'eau-de-vie de gentiane, et j'ai groupé en un tableau les caractéristiques des analyses d'eaux-de-vie offrant le plus de similitude avec les analyses de mes trois échantillons.

Ces caractéristiques représentent des valeurs limites dans lesquelles oscillent les différents éléments, elles peuvent être constituées par les éléments eux-mêmes pris en particulier, mais le plus souvent elles sont constituées de rapports d'éléments entre eux, rapports sur lesquels sont basées les appréciations qui président au classement des spiritueux.

Ces caractéristiques ont eu pour source les résultats d'analyses nombreuses consignés dans l'ouvrage de M. X. Rocques sur les eaux-de-vie.

Aussi, pour soutenir la comparaison, aurait-il fallu pouvoir présenter le plus grand nombre possible d'analyses d'eau-de-vie de gentiane ; malheureusement ce produit est rare, actuellement surtout, et nous devons nous contenter des trois analyses présentées, analyses concordant toutes, d'ailleurs, dans leurs grandes lignes et situant ces trois produits dans le même registre.

**Tableau comparatif des limites d'éléments dosés
et de leurs rapports dans les eaux-de-vie comparables
à l'eau-de-vie de gentiane**

	Eaux-de-vie d'Armagnac ou des Charentes	Eaux-de-vie de cidre ou de poiré	Rhum de mélasse de la Martinique	Eaux-de-vie de gentiane	Eaux-de-vie de marc
Acidité	> 4,8	> 25	> 54	> 65	> 29
	< 48	< 142	< 346	< 212	< 100
Somme Alcools supérieurs + Ethers	> 235	> 300	> 83	> 421	> 300
	< 470	< 800	< 844	< 607	< 1000
Ethers	> 80	> 175	> 47	> 284	> 150
	< 243	< 600	< 498	< 435	< 900
Alcools supérieurs	> 100	> 120	> 36	> 137,3	> 100
	< 372	< 300	< 338	< 178	< 350
Rapport Alcools supérieurs Ethers ou Rapport Ethers Alcools supérieurs	> 1		au-dessus de 500 de non-alcool		
	< 2	< 1	< 1 au-dessous de 400 > 1	< 1	< 1
			< 1 pour un non-alcool inférieur à 400		
	< 1	> 1,46 < 2	> 1 pour un non-al- cool sup ^r à 500	> 1,8 < 2,6	> 1,5 < 2,5
Non-alcool	> 280	> 440	> 301	> 815	> 435
	< 527	< 828	< 910	< 943	< 1000

De l'examen du tableau précédent il résulte que l'ordre de ressemblance croissante entre les eaux-de-vie qui y figurent et celles de racines de gentiane peut être établi ainsi :

- 1° Eau-de-vie de vin (Armagnac et Charente).
- 2° — cidres et poirés.
- 3° — marc.
- 4° Rhum de mélasse Martinique.

1° Les *eaux-de-vie de vin* (Armagnac et Charente) sont divergentes :

Par leur acidité très inférieure ;

Par l'insuffisance de leur « non-alcool » et surtout par leur rapport $\frac{\text{éthers}}{\text{alcools supérieurs}}$ inférieur à l'unité.

2° *Eaux-de-vie de cidre et poirés*. — Divergentes par leur acidité manifestement inférieure.

Par le maximum de leur « non-alcool » un peu inférieur à l'égard des rhums, des eaux-de-vie de marc et des eaux-de-vie de gentiane.

3° *Eaux-de-vie de marc*. — Divergentes par leur acidité un peu faible, par leur teneur excessive dans la généralité de tous les autres éléments.

4° *Rhum de mélasse de la Martinique*. — Se rapproche le plus des eaux-de-vie de gentiane, bien qu'entre les eaux-de-vie de cidre, de marc, de gentiane et le rhum il y ait beaucoup de points équivalents.

Toutefois, les limites de son « non-alcool » et surtout sa haute acidité en même temps que la proportion générale de ses divers éléments sont les raisons qui le font rapprocher le plus de l'eau-de-vie de gentiane.

En dehors de la concordance des chiffres relatifs au « non-alcool », en outre des proportions élevées d'acidité qui semblent à un taux particulier dans ces deux pro-

duits, il est important de faire des remarques de propriétés communes au rhum envisagé et à l'eau-de-vie de gentiane.

Ces propriétés sont parfois partagées aussi par les eaux-de vie de marc, mais les points communs entre le rhum de mélasse et l'eau-de-vie de gentiane restant les plus fréquents et les plus nombreux.

Dans cet ordre d'idées, je devrai :

1° *Citer* la prédominance, dans les deux produits, des éthers sur les alcools supérieurs.

2° *Faire ressortir* que le poids des alcools supérieurs le plus ^{grand} ~~suble~~ se rencontre dans le type à « non-alcool », ~~le plus riche en poids~~ de poids ~~le plus riche en poids~~ moyen (X. Rocques, p. 160), dans les eaux-de-vie de gentiane comme dans le rhum, ce qui ne se présente pas dans les eaux-de-vie de marc.

3° *Montrer* que les rapports $\frac{\text{éthers}}{\text{acides}}$ suivent sensiblement une valeur proportionnelle aux « non-alcools » (comme dans le rhum).

Exemple :

Eau-de-vie vieille....	« non-alcool »	943	$\frac{\text{éthers}}{\text{acides}}$	6,69
— d'automne.	—	815	$\frac{\text{éthers}}{\text{acides}}$	2,00
— d'été.....	—	916	$\frac{\text{éthers}}{\text{acides}}$	1,6

Cette dernière eau-de-vie a un résultat non concordant, mais ne peut-il pas tenir à la différence de rendement occasionnée par la divergence de temps de récolte ?

4° *Contrôler* si, comme dans les rhums où l'on juge que les rapports $\frac{\text{éthers}}{\text{alcools}}$ doivent marcher dans le même sens que les rapports $\frac{\text{éthers}}{\text{acides}}$, il en est de même dans les eaux-de-vie de gentiane.

En effet :

Eau-de-vie vieille	« non-alcool »	943	$\frac{\text{éther}}{\text{acide}}$	6,69	$\frac{\text{éthers}}{\text{alcools}}$	2,5
— d'automne	—	815	—	2,00	—	2,06
— d'été	—	916	—	1,60	—	1,8

Cette marche ne se constate pas dans les analyses des eaux-de-vie de marc.

La préparation même des deux produits n'est pas, non plus, sans présenter quelque analogie. Ils sont nés, l'un et l'autre, d'un moût sucré fermentant par ses propres moyens. Tandis que les eaux-de-vie de marc ne sont, en réalité, que des alcools de résidus.

Enfin, si, d'un côté, dans une étude sur le rhum de la Jamaïque (1), M. Micko montre qu'il existe dans le rhum une substance aromatique particulière qui n'est ni un éther, ni un aldéhyde, ni une cétone, et qui présente les caractères d'une huile essentielle probablement voisine des terpènes, d'un autre côté, les premières analyses faites sur la composition de la racine de gentiane signalent une essence spéciale. Cette essence, obtenue par Planche à l'état d'huile blanche d'aspect butyreux, a été étudiée par lui en 1814 (2), puis mentionnée par Tanret (déjà cité).

L'une et l'autre de ces essences communiquent à chacun des produits cette odeur caractéristique puissante de laquelle le moins que l'on puisse dire est qu'elle constitue leur brevet d'authenticité.

Malgré tout l'imprévu auquel me conduisent ces conclusions, je crois avoir prouvé que les eaux-de-vie de gentiane de Savoie sont voisines, par leur constitution, des rhums de mélasse de la Martinique.

(1) Sur l'analyse du rhum de la Jamaïque et sur son parfum typique (*Moniteur scientifique*, 1912, p. 169).

(2) *Bulletin de pharmacie*, t. VI, p. 551.

Je n'oserais dire, cependant, que ces spiritueux puissent avoir le rôle de succédané, dans la zone tempérée d'Europe, des rhums Martinique des zones tropicales, et pourtant, à en croire ceux qui ont l'habitude d'utiliser ces eaux-de-vie, le rhum de la meilleure origine ne saurait leur être préféré.

**Classement des deux échantillons d'eaux-de-vie récentes
par ordre de qualité de spiritueux.**

Si nous tentons maintenant de savoir quel est le rang de qualité entre l'eau-de-vie d'été et l'eau-de-vie d'automne (puisque nous ne pouvons songer à mettre en parallèle une eau-de-vie vieille), la similitude de l'eau-de-vie de gentiane et du rhum de mélasse Martinique va nous permettre d'adapter à nos échantillons le procédé de classement préconisé pour les rhums par M. Bonis.

1° Par rapport au « non-alcool » :

- a) Type supérieur au-dessus de 550
- b) — moyen — 450 à 550
- c) — inférieur au-dessous de 450

Nos eaux-de-vie de gentiane appartiendraient donc toutes au type supérieur, la gentiane d'été étant la première.

2° Rapports $\frac{\text{éthers}}{\text{acides}}$.

D'après M. Bonis, ces rapports doivent varier en raison inverse de la qualité.

Eau-de-vie de gentiane d'été	1,58
— — — d'automne	2,00

L'eau-de-vie d'été aurait donc encore le premier rang.

3° Enfin, en me reportant à la remarque faite antérieurement (page 45), au sujet du parti que l'on doit tirer, dans le classement, de la somme éthers + alcools supérieurs, je conclus que l'eau-de-vie de gentiane d'été doit être placée avant l'eau-de-vie de gentiane d'automne, puisque nous avons respectivement :

Pour la gentiane d'été : éthers + alcools supérieurs. 514,5

— — d'automne : éthers + alcools supérieurs. 421,3

Il est opportun de faire ici mention du rôle des éthers dans les eaux-de-vie : on sent, en effet, qu'ils donnent à ces alcools le bouquet, surtout lorsqu'ils sont servis par une acidité naturelle un peu élevée.

Or, nous voyons que l'analyse de l'eau-de-vie d'été est celle qui présente la quantité d'éthers la plus élevée et le chiffre de l'acide le plus grand.

Ceci étant posé, si nous parlons qualité de spiritueux, je devrai donner à l'eau-de-vie de gentiane d'été le premier rang et placer ensuite l'eau-de-vie d'automne.

Mais, si nous n'envisageons que la valeur marchande du produit, nous sommes obligés de convenir que la qualité de la gentiane d'automne est très voisine de la première et que, si l'on considère la valeur marchande, on doit mettre en facteur le rendement rapporté à 100 kgr. de racines. En cela l'avantage revient à la gentiane d'automne, puisque, en alcool absolu à 100° :

100 kgr. de racines de gentiane cueillies en automne ont produit 1709 cm³
alors que

100 kgr. de racines de gentiane cueillies en été n'avaient produit que 1367 cm³

Pour détacher le côté utile de ce travail, il convient de dire :

1° Que l'eau-de-vie de gentiane est un spiritueux aromatique de très bonne qualité.

2° Qu'il convient de s'en tenir à la coutume des paysans d'effectuer la cueillette à l'automne, parce que l'eau-de-vie obtenue est de bonne qualité, que le rendement est supérieur à celui obtenu en ramassant les racines au début de l'été, et qu'enfin l'eau-de-vie qui en résulte donne, après vieillissement, un produit encore meilleur.

Au point de vue de la fermentation, mes conclusions sont :

Qu'il n'y a pas intérêt à prolonger la fermentation au delà des signes apparents que la pratique a établis ;

Qu'il y a une importance réelle à ne pas mettre la racine en fermentation immédiatement après sa cueillette, mais que le rendement en alcool et la rapidité de la fermentation sont bien servis par une préfermentation des racines mises en tas dans un endroit tempéré, non humide, en les couvrant pour ralentir la dessiccation.

Tel est le résultat de ce travail certainement très imparfait, car, pour lui donner plus d'autorité, il eût été utile d'avoir de nombreux échantillons à mettre en comparaison ; mais dans les temps actuels ce produit est très rare, la fabrication ayant été complètement suspendue depuis la guerre.

J'espère néanmoins avoir fait œuvre utile en attirant, au moins sur un produit de notre pays, l'attention de chimistes que cette question pourrait intéresser.

VU ET BON A IMPRIMER :
Montpellier, le 17 mars 1919.
Le Président de la thèse,
H. IMBERT.

VU ET APPROUVÉ:
Montpellier, le 17 mars 1919.
Le Directeur de l'École,
G. MASSOL.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 18 mars 1919.
Le Recteur,
Ant. BENOIST.



Montpellier. — *L'Abeille*, Imprimerie Coopérative ouvrière
14, avenue de Toulouse. — Téléph. 8-78.

